

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

27.05.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2002年 6月28日

出 願 番 号

Application Number:

特願2002-190548

[ST.10/C]:

[JP2002-190548]

出 願 人

Applicant(s):

日本ゼオン株式会社

REC'D 13 JUN 2003

PCT

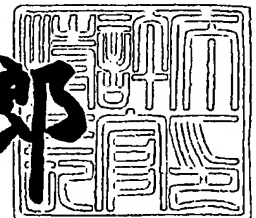
PRIORITY
DOCUMENTSUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

2003年 5月 2日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3031714



【書類名】 特許願

【整理番号】 2002-062

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H05K 3/02

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 塚本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 脇坂 康尋

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内二丁目6番1号 日本ゼオン株式会社内

【氏名】 川崎 雅史

【特許出願人】

【識別番号】 000229117

【氏名又は名称】 日本ゼオン株式会社

【代表者】 中野 克彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033684

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ワニス及びその利用

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤及び有機溶剤を含有する硬化性のワニスであって、前記難燃剤が、有機溶剤中で、難燃性付与剤と有機ケイ素化合物又はカルボキシル基を有する分散剤とを接触させて得られた、二次粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子であるワニス。

【請求項 2】 絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤及び有機溶剤を含有する硬化性のワニスであって、前記難燃剤が、有機溶剤中で、難燃性付与剤とオルガノシロキサン又はカルボキシル基を有するポリエステル樹脂分散剤とを接触させて得られた、二次粒子径が $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒子であるワニス。

【請求項 3】 難燃性付与剤がハロゲンを含有しないものである請求項 1 記載のワニス。

【請求項 4】 絶縁性重合体が脂環式オレフィン重合体である請求項 1 記載のワニス。

【請求項 5】 請求項 1 記載のワニスを支持体に塗布、乾燥して得られる成形物。

【請求項 6】 フィルム又はシートである請求項 5 記載の成形物。

【請求項 7】 請求項 5 記載の成形物を硬化してなる電気絶縁膜。

【請求項 8】 導電体回路層を有する基板上に、請求項 7 記載の電気絶縁膜からなる電気絶縁層が形成された積層体。

【請求項 9】 電気絶縁膜からなる電気絶縁層が、請求項 5 記載の成形物を加熱圧着してなるものである請求項 8 記載の積層体。

【請求項 10】 難燃性付与剤と有機ケイ素化合物又はカルボキシル基を有する分散剤とを接触させて得られた難燃剤及び有機溶剤からなる難燃剤スラリー。

【請求項 11】 難燃性付与剤と、有機ケイ素化合物又はカルボキシル基を有する分散剤との接触が、湿式粉碎機内で行われるものである請求項 10 記載の難燃剤スラリー。

【請求項 12】 請求項 10 記載のスラリーと、絶縁性重合体と、硬化剤とを混



合することを特徴とする請求項 1 記載のワニスを調製する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気絶縁膜の製造に用いるワニスに関し、更に詳しくは、良好な難燃性を示し、電気特性と高温高湿耐性が低下しない電気絶縁層を形成できるワニス、これを用いて得られる電気絶縁膜、これを有する積層体に関する。

【0002】

【従来の技術】

電子機器の小型化、多機能化に伴って、電子機器に用いられている回路基板にも、より高密度化が要求されるようになってきている。

回路基板を高密度化するための手段として、回路基板を多層化する方法が知られている。多層化された回路基板（多層回路基板）は、通常、電気絶縁層（1）と、その表面に形成された導電体回路（1）とを有する内層基板上に、電気絶縁層（2）を積層し、当該電気絶縁層（2）の上に導電体回路（2）を形成することによって、更に必要に応じて電気絶縁層と導電体回路とを数段積層することによって得られる。

【0003】

ところで多層に高密度な配線を形成すると、基板自体や電子素子自体が発熱するようになる。この発熱による着火を防止するため、電気絶縁層には、通常、難燃剤が配合されている。この難燃剤としては、有機溶剤に溶解しない難燃性付与剤が広く用いられている。この難燃性付与剤の中でも、環境への配慮から、塩基性含窒素化合物とリン酸との塩などの非ハロゲン系難燃付与剤が賞用されている。非ハロゲン系難燃付与剤は、例えば、塩基性含窒素化合物とリン酸との塩を、極性溶剤と非極性溶剤とからなる混合溶剤中で、湿式粉碎することで調製され、これを、樹脂組成物中に分散させて電気絶縁膜の製造に用いるワニスを得ている（特開 2 0 0 2 - 1 2 1 3 9 4 号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】



しかしながら、本発明者らが検討した結果、上記公報記載の方法で、絶縁性重合体、硬化剤及び有機溶剤からなる硬化性樹脂組成物のワニスに、難燃性付与剤を分散させると、ワニス中で難燃性付与剤が経時的に凝集する問題のあることを確認した。そして、このような凝集した難燃性付与剤を含有するワニスを用いて製造される電気絶縁膜は、層間絶縁抵抗などの電気特性が十分ではない上、高温高湿耐条件下で、膜表面に粒子状の析出物を生じることが判明した。

そこで、本発明者らは、良好な難燃性を示し、かつ、より優れた電気特性と高温高湿耐性とを有する電気絶縁膜を得るべく鋭意研究をした。その結果、まず難燃性付与剤と有機溶剤と、有機ケイ素化合物又はカルボキシル基を有する分散剤とを接触させて得られた、二次粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下の粒子状の難燃剤が、有機溶剤中で長時間安定に分散する難燃剤スラリーとなることを見いだした。また、難燃剤を含有する硬化性樹脂組成物を長時間保存しても、難燃剤の凝集による大きな粒子が形成されないことを見いだした。更に、このようなワニスを用いて得られた電気絶縁膜は高温高湿条件下でも安定で、膜表面に粒子状の析出物を形成しないことを見いだした。本発明は、これらの知見に基づいて完成されたものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】

かくして、本発明によれば、第一の発明として、絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤及び有機溶剤を含有する硬化性のワニスであって、難燃剤が、有機溶剤中で、難燃性付与剤と有機ケイ素化合物又はカルボキシル基を有する分散剤とを接触させて得られた、二次粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下の粒子であるワニスを提供され、第二の発明として、第一の発明であるワニスを乾燥して得られる成形物が提供され、第三の発明として、当該成形物を硬化してなる電気絶縁膜が提供され、第四の発明として、導電体回路層を有する基板上に、第三の発明である電気絶縁膜からなる電気絶縁層が形成された積層体が提供され、第五の発明として難燃性付与剤と有機ケイ素化合物又はカルボキシル基を有する分散剤とを接触させて得られた難燃剤及び有機溶剤からなる難燃剤スラリーが提供され、第六の発明として当該難燃剤スラリーと、絶縁性重合体と、硬化剤とを混合することを特徴とする第一の

発明であるワニスを調製する方法が提供される。

【 0 0 0 6 】

【発明の実施の形態】

本発明のワニスは、絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤及び有機溶剤を含有するものである。

本発明のワニスに含有する難燃剤は粒子状であり、ワニス中での難燃剤の二次凝集があっても、その二次粒子径が小さいという特徴を有している。即ち、当該ワニス中に存在する難燃剤の二次粒子径は $30\text{ }\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\text{ }\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\text{ }\mu\text{m}$ 以下である。二次粒子径は、J I S K 5400 にて定めるつぶの試験A法により測定された値である。本発明において二次粒子径は、特に断りのない限り、この方法により測定された値である。

このようなワニスを得るためには、有機溶剤中で、難燃性付与剤と、有機ケイ素化合物又はカルボキシル基を有する分散剤とを接触させることにより得られる難燃剤を用いる。以下、本発明において難燃性付与剤と接触させる化合物である有機ケイ素化合物及びカルボキシル基を有する分散剤を総称して「表面処理剤」と言うことがある。

【 0 0 0 7 】

ワニス中の難燃剤の量（固形分量）は、使用目的に応じて適宜選択されるが、絶縁性重合体 100 重量部に対して、通常 0.1 ～ 80 重量部、好ましくは 1 ～ 40 重量部である。

【 0 0 0 8 】

本発明に用いる難燃剤は、有機溶剤中で、難燃性付与剤と表面処理剤とを接触させて得られた粒子である。難燃性付与剤と表面処理剤とを接触させることにより、難燃性付与剤の表面に表面処理剤を物理的又は化学的に結合（吸着を含む）して、難燃性の凝集を低下させ、長時間の分散安定性を確保することができる。

難燃性付与剤と表面処理剤とを接触させて得られる難燃剤も粒子であり、その一次粒子の平均長径は、好ましくは $0.01\sim 5\text{ }\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ であり、平均アスペクト比（＝平均長径／平均短径）は好ましくは 5 以下、より好ましくは 3 以下である。更に、長径 $10\text{ }\mu\text{m}$ を超える粒子数が 10 %

以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは1%以下であるものを用いると、難燃性が高く、電気絶縁性にも優れた多層回路基板を得ることができる。また、難燃剤の表面は平滑であっても凹凸があっても良い。

【0009】

難燃性付与剤と表面処理剤とを接触させる（表面処理する）方法は特に限定されない。例えば、（a）難燃性付与剤を、有機溶剤中で分散させながら、表面処理剤を添加し、これらを接触させる方法、（b）難燃性付与剤を有機溶剤に分散した後に、表面処理剤を添加し、これらを接触させる方法、又は（c）あらかじめ有機溶剤に表面処理剤を含有させた有機溶剤中に難燃性付与剤を分散させ、これらを接触させる方法などが挙げられる。これらの方法は、難燃剤の二次粒子径がそろい、分散安定性に優れたワニスを得られることから、湿式粉碎機を用いた攪拌条件で、難燃剤が $30\mu\text{m}$ 以下の二次粒子径になるまで行うのが好ましい。これらの表面処理は、極性有機溶剤及び非極性有機溶剤からなる混合有機溶剤中で行うのが好ましい。また、表面処理の温度は格別制限されず、用いる溶剤の沸点より低い温度で行えば良い。

また、難燃性付与剤と表面処理剤との接触は、異なる接触方法を組み合わせても良いし、或いは同じ接触方法を2回以上繰り返しても良い。更に、表面処理の途中で、難燃性付与剤と表面処理剤とを含有する有機溶剤中に、新たに表面処理剤を滴下してもよい。

【0010】

難燃性付与剤は、一般に難燃性を付与することが知られている公知の化合物であって難燃剤調製に用いる任意の有機溶剤に溶解せず、当該有機溶剤中で固体として存在するものであれば良い。

難燃性付与剤は、焼却時にハロゲン含有有害物質を発生しない、非ハロゲン系難燃性付与剤が、環境保護の観点から好ましい。

【0011】

非ハロゲン系難燃性付与剤の具体例としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ソーダのごときアンチモン化合物；水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、硼酸亜鉛、スルファミン酸グアニジン、ジルコニウム化合

物、モリブデン化合物、すず化合物のごときその他の無機難燃剤；ポリリン酸メラミン（塩）、ポリリン酸メラム（塩）、ポリリン酸メレム（塩）、ポリリン酸メラミン・メラム・メレム（複塩）、赤燐、リン酸グアニジン、リン酸グアニル尿素、ポリリン酸硫酸塩、ポリリン酸アンモニウム、ニトリロトリスメチレンホスホン酸カルシウム付加物、ニトリロトリスメチレンホスホン酸マグネシウム付加物、ジフェニルリン酸エステル-2-プロピルアミド、ジフェニルリン酸エステル-2-ヒドロキシエチルアミド、ジフェニルリン酸エステル-ジ（2-ヒドロキシエチル）アミド、ジフェニルリン酸エステル-ジ-2-シアノエチルアミド、ジフェニルリン酸エステル-p-ヒドロキシフェニルアミド、ジフェニルリン酸エステル-m-ヒドロキシフェニルアミド、ジフェニルリン酸エステル-シクロヘキシルアミド；フェニルリン酸エステル-ジ-N,N-フェニルメチルアミド、フェニルリン酸エステル-ジ-N-シクロヘキシルアミド、ジ（ブトキシ）ホスフィニル・プロピルアミド、リン・イオウ・酸素を含むポリ酸の1, 3, 5-トリアジン誘導体塩（特開平10-306082号公報等参照）のごとき含リン化合物；などが挙げられる。これらのうち、含リン化合物が好ましく、特に、塩基性含窒素化合物とリン酸との塩からなる含リン化合物好ましく、ポリリン酸メレムがとりわけ好ましい。

【0012】

塩基性含窒素化合物とリン酸との塩は、通常、リン酸源となるオルトリン酸アンモニウム、オルトリン酸、縮合リン酸、無水リン酸、リン酸尿素、リン酸一水素アンモニウム及びこれらの混合物と、窒素源となるメラミン、ジシアニジアミド、グアニジン、グアニル尿素及びこれらの混合物とを、縮合剤としての尿素、リン酸尿素（これはリン酸源にもなる）及びこれらの混合物の存在下に、加熱縮合反応させ、次いで焼成することによって得られる。とりわけ好ましい化合物であるポリリン酸メラムはメラミン2分子がアンモニア2分子が脱離して縮合した2, 5, 8-トリアミノ-1, 3, 4, 6, 7, 9, 9b-ヘプタアザフェナレンとリン酸源とを加熱縮合して得られるポリリン酸アミドの焼成生成物や、オルトリン酸メラミンを焼成してなる焼成リン酸メラミンや、リン酸源とメラミンの縮合生成物を高温で焼成した生成物などである。

【 0 0 1 3 】

表面処理剤と接触させる前の難燃性付与剤のメディアン径は $10\mu\text{m}$ 以下ではあるが、その形状は針状あるいはひげ状であるものが多い。また、これらの難燃性付与剤は、長径 $10\mu\text{m}$ を超えるものが20%以上存在する場合が多く、平均長径が $10\sim 20\mu\text{m}$ 程度となる。このような場合は、針状あるいはひげ状の難燃性付与剤を、後述と同様の有機溶媒中で、好ましくは非極性有機溶剤及び極性有機溶剤からなる混合有機溶剤中で湿式粉碎などすることにより、難燃性付与剤の一次粒子のアスペクト比を前述した範囲に調整することができる。非極性有機溶剤の重量比が多すぎると粉碎時に含窒素化合物とリン酸との塩が、ワニス中で凝集して所望の粒子形状にならない場合がある。逆に非極性有機溶剤の重量比が少なすぎると二次凝集を起こしやすくなり絶縁性重合体への分散が悪くなることがある。

【 0 0 1 4 】

難燃性付与剤と接触させるのに用いるカルボキシル基を有する分散剤は、顔料用分散剤として用いられるカルボキシル基を有する化合物であればよく、例えば特開平9-183919号公報などに記載された、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリエーテル樹脂又はアルキド樹脂のようなオリゴマー状やポリマー状の高分子化合物にカルボキシル基が結合した高分子分散剤が挙げられる。高分子分散剤の 23°C での粘度（B型粘度計による測定値）に格別な制限はないが、通常 $100\sim 20000$ センチポアズ、好ましくは $300\sim 15000$ センチポアズ、より好ましくは $500\sim 10000$ センチポアズである。

更に、カルボキシル基を有する分散剤については、その酸価に格別な制限はないが、通常 $1\sim 100\text{mg KOH/g}$ 、好ましくは $10\sim 60\text{mg KOH/g}$ である。

上記難燃性付与剤としてポリリン酸メラム（塩）を選択した場合、難燃剤スラリーの分散安定性の観点から、上述した分散剤の中でもカルボキシル基を有するポリエステル樹脂を選択するのが望ましい。

【 0 0 1 5 】

カルボキシル基を有するポリエステル樹脂としては、次のような方法で製造で

きるものが挙げられる。すなわち、酢酸、プロピオン酸、カプリル酸、ノナン酸、カプリン酸、オクチル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、イソノナン酸、アラキン酸等の脂肪族モノカルボン酸、安息香酸、p-tert-ブチル安息香酸等の芳香族モノカルボン酸等のカルボキシ基を1個有する化合物に、p-トルエンスルホン酸又はジブチルスズラウレート等をイニシエーターとして、プロピオラクトン、バレロラクトン、カプロラクトン又はそれらの置換誘導体を加温条件下で反応させることにより得ることができる。

また、カルボキシ基を1個有する化合物の存在下でグリコールと二塩基酸の縮合により得られるポリエステル樹脂であっても良い。

【0016】

難燃性付与剤と接触させるのに用いる有機ケイ素化合物に格別な限定はなく、例えば、オルガノシラン、オルガノシラザン、オルガノシロキサンなどが挙げられる。これらの中でも、導電性が低く、かつ、分散安定性に優れる点で、オルガノシロキサンが好ましく、シロキサンオリゴマー、シリコーンオイル、シリコーンゴム、シリコーンレジン等のオルガノポリシロキサンがより好ましい。オルガノポリシロキサンの中でも、アミノ基、エポキシ基、カルボキシ基、アクリレート基、メタアクリレート基、水酸基、メルカプト基、ビニル基、ハロゲン基などの官能基を有するオルガノポリシロキサンは、高い耐熱性を成形物に与える点でとりわけ好ましい。オルガノポリシロキサンは市販されており入手容易である。尚、難燃性付与剤として、ポリリン酸メラム（塩）を選択した場合、官能基として水酸基を有するオルガノシロキサンを選択するのが好ましい。

オルガノシロキサンの23℃での粘度（B型粘度計による測定値）は、通常0.01～2000センチポアズ、好ましくは0.05～1000センチポアズ、より好ましくは0.1～500センチポアズである。オルガノシロキサンを構成する有機基としては、通常、アルキル基やアリール基などが挙げられる。上述した官能基はこの有機基に結合していても良い。

有機けい素化合物は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0017】

表面処理剤の使用割合は、難燃性付与剤100重量部に対して、0.1～100重量部、好ましくは0.5～50重量部である。使用割合が少なすぎると、難燃剤スラリー中で十分な分散安定性が確保できず、逆に割合が多すぎると、吸水性が高くなり電気絶縁特性の低下を生じたり、膜の機械物性が低下して絶縁膜の破断が生じる傾向にある。

表面処理に用いる有機溶剤は、非極性有機溶剤であっても極性有機溶剤であっても、両者を混合して用いても良い。非極性有機溶剤と極性有機溶剤とを混合して用いる場合、その混合比は適宜選択できるが、非極性有機溶剤：極性有機溶剤の重量比で、通常5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10の範囲である。

【0018】

非極性有機溶剤は、極性基を有しない炭化水素化合物である。例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素；*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*n*-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素などが挙げられる。これらのうち芳香族炭化水素が好ましい。

【0019】

極性有機溶剤は、ハロゲン基、カルボニル基、カルボキシ基、ヒドロキシ基、エステル基、アミノ基、アミド基などの極性基を有する有機溶剤であり、例えばクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系有機溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系有機溶剤などが挙げられる。これらのうちケトン系有機溶剤が好ましい。

【0020】

本発明の難燃剤スラリーは、難燃性付与剤と表面処理剤とを接触させて得られる上述してきた難燃剤と有機溶剤とからなるものである。難燃剤スラリーは、a) 上述の方法により得られた表面処理後、有機溶剤除去前のスラリーそのものであっても、b) a) のスラリーに、更に有機溶剤を添加したスラリーであっても、c) a) の難燃剤スラリーから有機溶剤を一部除去したスラリーであっても、

d) 表面処理後、有機溶剤を除去、乾燥した難燃剤を得、これと有機溶剤とを混合し、新たに調製されたスラリーであっても良い。

スラリーを構成する有機溶剤は、前述と同様の非極性有機溶剤や極性有機溶剤が挙げられる。スラリーと有機溶剤とを混合する方法に格別な制限はなく、例えば、攪拌翼を有する攪拌機や、湿式分散機などを用いる方法が挙げられる。

【0021】

本発明の難燃剤スラリーは、スラリー中に存在する難燃剤の二次粒子径が通常 $30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $25\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 以下のものである。このような難燃剤スラリーは、二次凝集粒子が少ないという特徴を有し、この性質は、当該スラリーを含有する本発明のワニスにも引き継がれる。

難燃剤スラリーの固形分濃度は、所望の組成を配合可能な範囲であれば良く、通常5重量%以上90重量%以下である。また、スラリーの粘度は作業性の点から $100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であるのが好ましい。更に、この難燃剤スラリーと保存安定性を高める目的で、シリカゲル、けい藻土、活性アルミナ、マグネシア、チタニア、シリカーアルミナ、ゼオライト、モレキュラーシーブ、多孔質シリコン、多孔質ガラスビーズ、活性白土、雲母、カオリン、マグネタイト、フェライト、酸化ニッケル等の無機多孔質物質、活性炭、モレキュラーシービングカーボン、イオン交換樹脂等の有機系多孔質物質とを接触させることができる。

【0022】

また、難燃剤スラリーは、必要に応じて有機溶剤を除去、乾燥することで、難燃剤を単離することができる。その方法は特に限定されず、スラリーをあらかじめ濾布などにより難燃性付与剤と有機溶剤とに分離した後、乾燥する方法などが挙げられる。乾燥の温度は、難燃性付与剤が分解しない温度で、有機溶剤が揮発する温度であれば特に限定されない。また、乾燥装置は、有機溶剤に引火したり、難燃性付与剤が粉塵爆発を起こす恐れを防止してある装置であれば特に限定されず、ワンパスオープンやイナータートオープンなどが用いられる。

【0023】

本発明のワニスに用いられる絶縁性重合体は、エポキシ樹脂、マレイミド樹脂、(メタ)アクリル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、トリアジン樹脂、脂環式オ

レフィン重合体、芳香族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネートエステル重合体、液晶ポリマー、ポリイミドなどの電気絶縁性を有する重合体である。これらの中でも、脂環式オレフィン重合体、芳香族ポリエーテル重合体、ベンゾシクロブテン重合体、シアネートエステル重合体又はポリイミドが好ましく、脂環式オレフィン重合体又は芳香族ポリエーテル重合体が特に好ましく、脂環式オレフィン重合体がとりわけ好ましい。また脂環式オレフィン重合体は、極性基を有するものが好ましい。極性基としては、ヒドロキシル基、カルボキシル基、アルコキシル基、エポキシ基、グリシジル基、オキシカルボニル基、カルボニル基、アミノ基、エステル基、カルボン酸無水物基などが挙げられ、特に、カルボキシル基又はカルボン酸無水物基が好適である。脂環式オレフィン重合体としては、8-エチルーテトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,10]ードデカ-3-エンなどのノルボルネン環を有する単量体（ノルボルネン系単量体）の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、単環シクロアルケン重合体、脂環式共役ジエン重合体、ビニル系脂環式炭化水素重合体及びその水素添加物、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物などが挙げられる。これらの中でも、ノルボルネン系単量体の開環重合体及びその水素添加物、ノルボルネン系単量体の付加重合体、ノルボルネン系単量体とビニル化合物との付加重合体、芳香族オレフィン重合体の芳香環水素添加物が好ましく、特にノルボルネン系単量体の開環重合体の水素添加物が好ましい。脂環式オレフィンや芳香族オレフィンの重合方法、及び必要に応じて行われる水素添加の方法は、格別な制限はなく、公知の方法に従って行うことができる。

【0024】

硬化剤としては、イオン性硬化剤、ラジカル性硬化剤又はイオン性とラジカル性とを兼ね備えた硬化剤等、一般的なものをを用いることができ、特にビスフェノールAビス（プロピレングリコールグリシジルエーテル）エーテルのようなグリシジルエーテル型エポキシ化合物、脂環式エポキシ化合物、グリシジルエステル型エポキシ化合物などの多価エポキシ化合物が好ましい。硬化剤の配合割合は、絶縁性重合体100重量部に対して、通常1～100重量部、好ましくは5～8

0重量部、より好ましくは10～50重量部の範囲である。

例えば硬化剤として多価エポキシ化合物を用いた場合には、硬化反応を促進させるために、第3級アミン化合物や三弗化ホウ素錯化合物などの硬化促進剤や硬化助剤を使用するのが好適である。硬化促進剤や硬化助剤の絶縁性重合体100重量部に対して、通常0.001～30重量部、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.03～5重量部である。

硬化剤、硬化促進剤及び硬化助剤の配合量は、使用目的に応じて適宜選択される。

【0025】

本発明のワニスには、上述した各成分の他、所望に応じて、軟質重合体、耐熱安定剤、耐候安定剤、老化防止剤、レベリング剤、帯電防止剤、スリップ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックス、乳剤、充填剤、紫外線吸収剤などをその他の成分として用いることができる。

【0026】

上述してきた絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤、必要に応じて配合されるその他の成分、及び有機溶剤を混合して、本発明のワニスを得る。有機溶剤の使用量は、形成する電気絶縁膜の厚みの制御や平坦性を考慮して適宜選択されるが、ワニスの固形分濃度が、通常5～70重量%、好ましくは10～65重量%、より好ましくは20～60重量%になる範囲である。ここで難燃剤スラリーを用いてワニスを調製する場合、難燃剤スラリーに含まれている有機溶剤では不足するならば、更にワニス調製時に有機溶剤を追加することができる。

ワニスを得る方法に格別な制限はない。各成分を混合する際の温度は、硬化剤による反応が作業性に影響を及ぼさない温度で行うのが好ましく、安全性の点から混合時に使用する有機溶剤の沸点以下で行うのがより好ましい。

【0027】

有機溶剤としては、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系有機溶剤；n-ペンタン、n-ヘキサン、n-ヘプタンなどの脂肪族炭化水素系有機溶剤；シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素系有機溶剤；クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリク

ロロベンゼンなどのハロゲン化炭化水素系有機溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン系有機溶剤などを挙げることができる。これらの有機溶剤は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0028】

これら有機溶剤のなかでも、電気絶縁層形成時に微細配線への埋め込み性に優れ、気泡等を生じさせないシート状又はフィルム状成形物を与えることができるため、芳香族炭化水素系有機溶剤や脂環式炭化水素系有機溶剤のような非極性有機溶剤と、ケトン系有機溶剤のような極性有機溶剤とを混合した混合有機溶剤が好ましい。これらの非極性有機溶剤と極性有機溶剤の混合比は適宜選択できるが、重量比で、通常5：95～95：5、好ましくは10：90～90：10、より好ましくは20：80～80：20の範囲である。

【0029】

各成分の混合方法は、常法に従えばよく、例えば、攪拌子とマグネチックスターラーを使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパージョン、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、三本ロールなどを使用した方法などで行うことができる。

【0030】

本発明のワニスを任意の形状の支持体に塗布し、乾燥すれば本発明の成形物が得られる。例えば、シート状又はフィルム状成形物を得る場合、樹脂フィルム（キャリアフィルム）、金属箔などの平坦な支持体上に塗布、乾燥すればよい。

シート状又はフィルム状成形物を得る方法に格別の制限はないが、操作性の観点から溶液キャスト法や溶融キャスト法で成形するのが好ましい。溶液キャスト法では、ワニスを支持体に塗布した後に、有機溶剤を乾燥除去する。

溶液キャスト法に使用する支持体として、樹脂フィルム（キャリアフィルム）や金属箔などが挙げられる。樹脂フィルムとしては、通常、熱可塑性樹脂フィルムが用いられ、具体的には、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルム、ポリカーボネイトフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリアリレートフィルム、ナイロンフィルムなどが挙

げられる。これら樹脂フィルムの中、耐熱性や耐薬品性、積層後の剥離性などの観点からポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルムが好ましい。金属箔としては、例えば、銅箔、アルミ箔、ニッケル箔、クロム箔、金箔、銀箔などが挙げられる。導電性が良好で安価である点から、銅箔、特に電解銅箔や圧延銅箔が好適である。支持体の厚さは特に制限されないが、作業性等の観点から、通常 $1\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $2\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $3 \sim 50\ \mu\text{m}$ である。

【0031】

塗布方法として、ディップコート、ロールコート、カーテンコート、ダイコート、スリットコートなどの方法が挙げられる。また有機溶剤の除去乾燥の条件は、有機溶剤の種類により適宜選択され、乾燥温度は、通常 $20 \sim 300^\circ\text{C}$ 、好ましくは $30 \sim 200^\circ\text{C}$ であり、乾燥時間は、通常 $30\ \text{秒} \sim 1\ \text{時間}$ 、好ましくは $1\ \text{分} \sim 30\ \text{分}$ である。

【0032】

フィルム又はシートの厚みは、通常 $0.1 \sim 150\ \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.5 \sim 100\ \mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.0 \sim 80\ \mu\text{m}$ である。なお、フィルム又はシートを単独で得たい場合には、支持体上にフィルム又はシートを形成した後、支持体から剥離する。

このほか、本発明のワニスに有機合成繊維やガラス繊維などの繊維基材に含浸させてプリプレグを形成することもできる。

【0033】

本発明の電気絶縁膜は、本発明のワニスを支持体上に塗布、乾燥して得られた本発明の成形物を、硬化して得られる硬化物である。基板が導電体回路層を有する基板であるものは、本発明の積層体である。

導電体回路層を有する基板の具体例として、プリント配線基板、シリコンウェハー基板などの、電気絶縁層(1)と、その表面に形成された導電体回路層(a)とからなる内層基板が挙げられる。内層基板の厚みは、通常 $50\ \mu\text{m} \sim 2\ \text{mm}$ 、好ましくは $60\ \mu\text{m} \sim 1.6\ \text{mm}$ 、より好ましくは $100\ \mu\text{m} \sim 1\ \text{mm}$ である。

【 0 0 3 4 】

内層基板を構成する電気絶縁層（１）の材料は電気絶縁性のものであれば特に限定されず、例えば前述したワニスを硬化してなるものが挙げられる。また、内層基板は、ガラス繊維、樹脂繊維などを強度向上のために含有させたものであっても良い。内層基板を構成する導電体回路層（a）の材料は、通常、導電性金属である。

【 0 0 3 5 】

本発明の電気絶縁膜を有する積層体を得る方法としては、（A）本発明のワニスを、導電体回路層を有する基板に塗布した後、有機溶剤を除去乾燥して得られる本発明の成形物を加熱や光照射によって硬化させる方法、又は（B）フィルム状又はシート状成形物を、導電体回路層を有する基板上に重ね合わせた後に、加熱圧着等により硬化させる方法が挙げられる。電気絶縁層の平滑性が確保でき、多層形成が容易な点から、（B）の方法により積層体を得るのが好ましい。

また、本発明の電気絶縁膜中、走査型電子顕微鏡により確認される $500\mu\text{m}$ 四方の範囲に、通常 $30\mu\text{m}$ 超過、好ましくは $25\mu\text{m}$ 超過、より好ましくは $20\mu\text{m}$ 超過の、難燃剤が凝集して形成される大きな粒子が存在しない。

本発明の電気絶縁膜の厚みは、通常 $0.1\sim 200\mu\text{m}$ 、好ましくは $1\sim 150\mu\text{m}$ 、より好ましくは $10\sim 100\mu\text{m}$ である。

【 0 0 3 6 】

（A）の方法において、本発明のワニスを内層基板に塗布する方法は、特に制限されず、例えば、本発明のワニスをダイコーター、ロールコーター又はカーテンコーターにより基板に塗布する方法が挙げられる。基板にワニスを塗布した後、 $70\sim 140^{\circ}\text{C}$ 、 $1\sim 30$ 分乾燥し、更に通常 $30\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $70\sim 300^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、通常 $0.1\sim 5$ 時間、好ましくは $0.5\sim 3$ 時間、硬化させて、本発明の電気絶縁膜（電気絶縁層（２））が形成された本発明の積層体を得る。

【 0 0 3 7 】

（B）の方法において、本発明のフィルム状又はシート状成形物を基板上に積層するには、通常、支持体付きのフィルム状又はシート状成形物を、当該フィル

ム状又はシート状成形物が内層基板面に接するように重ね合わせ、加圧ラミネータ、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータなどの加圧機を使用して加熱圧着する。加熱圧着は、配線への埋め込み性を向上させ、気泡等の発生を抑えるために真空下で行うのが好ましい。加熱圧着時の温度は、通常30～250℃、好ましくは70～200℃、圧着力は、通常10kPa～20MPa、好ましくは100kPa～10MPa、圧着時間は、通常30秒～5時間、好ましくは1分～3時間であり、通常100kPa～1Pa、好ましくは40kPa～10Paに雰囲気圧を減圧する。

圧着後、上述と同様にして本発明の電気絶縁膜（電気絶縁層（2））が形成された本発明の積層体を得る。

前記支持体付きフィルム状又はシート状成形物を基板上に積層させた場合には、前記支持体が付いたまま硬化させても良いが、通常は、前記支持体を剥がした後に硬化させる。

【0038】

内層基板と電気絶縁層（2）との密着力を向上させるために内層基板を前処理することが好ましい。前処理としては、アルカリ性亜塩素酸ナトリウム水溶液や過マンガン酸等を内層基板表面に接触させて表面を粗化する方法、アルカリ性過硫酸カリウム水溶液、硫化カリウム－塩化アンモニウム水溶液等により表面を酸化した後に還元する方法、及び内層基板の導電体回路部分にメッキを析出させ、粗化する方法、トリアジンチオール化合物やシラン化合物などによりプライマー層を形成する方法等が挙げられる。なかでも2-ジ-*n*-ブチルアミノ-4,6-ジメルカプト-*s*-トリアジンなどのトリアジンチオール化合物を用いたプライマー層を形成する方法は、導電体回路が銅である場合に、銅の腐食がなく、高い密着性が得られる点で好適である。

【0039】

このようにして内層基板に、本発明の電気絶縁膜（電気絶縁層（2））を形成させ、電気絶縁層（2）が最表面となった本発明の積層体を得られる。

この積層体を最終的な回路基板として得た場合、当該基板において、本発明の電気絶縁膜（電気絶縁層（2））は溶剤レジスト層として機能する。

【 0 0 4 0 】

本発明の積層体を更に内層基板として、電気絶縁層（２）上に新たな導電体回路を形成し、多層回路基板を得ることができる。この多層回路基板は導電体回路層と電気絶縁膜とが交互に積層された構造を有する。従って、この多層回路基板も、本発明の積層体である。多層回路基板を製造する方法に格別な制限はないが、例えば、次の方法が挙げられる。

電気絶縁層（２）にビアホール形成用の開口を形成し、次いで、この電気絶縁層（２）表面とビアホール形成用開口の内壁面にスパッタリング等のドライプロセス（乾式めっき法）により金属薄膜を形成した後、金属薄膜上にめっきレジストを形成させ、更にその上に電解めっき等の湿式めっきによりめっき膜を形成する。このめっきレジストを除去した後、エッチングにより金属薄膜と電解めっき膜からなる導電体回路（ｂ）を形成する。電気絶縁層（２）と導電体回路（ｂ）との密着力を高めるために、電気絶縁層（２）の表面を過マンガン酸やクロム酸等の液と接触させ、あるいはプラズマ処理等を施すことができる。

導電体回路（ａ）と導電体回路（ｂ）との間を接続するビアホール形成用の開口を電気絶縁層（２）に形成させる方法に格別な制限はなく、例えば、ドリル、レーザ、プラズマエッチング等の物理的処理等によって行う。絶縁層の特性を低下させず、より微細なビアホールを形成することができるという観点から、炭酸ガスレーザ、エキシマレーザ、UV-YAGレーザ等のレーザによる方法が好ましい。

また、上記回路基板において、導電体回路の一部は、金属電源層や金属グラウンド層、金属シールド層になっていても良い。

【 0 0 4 1 】

多層回路基板は、コンピューターや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。特に、微細配線を有するものは高密度プリント配線基板として、高速コンピューターや、高周波領域で使用する携帯端末の配線基板として好適である。

【 0 0 4 2 】

【実施例】

以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中、部及び％は、特に断りのない限り質量基準である。

本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

(1) 一次粒子径の平均値

走査型電子顕微鏡にて、粒子 1 0 0 0 個の長径を計測して、得られた値の平均を一次粒子径の平均値とした。

(2) アスペクト比

走査型電子顕微鏡にて、粒子 1 0 0 0 個の長径と短径をそれぞれ計測して、得られた値の平均を、次式に当てはめてアスペクト比を求めた。

アスペクト比 = (長径の平均) / (短径の平均)

【 0 0 4 3 】

(3) 二次粒子径の評価

配合してから 4 時間後のワニス中に存在する難燃剤の二次粒子径の評価は J I S K 5 4 0 0 にて定めるつぶの試験 A 法にて評価した。ワニスを配合してから 4 時間後の二次粒子径の評価を行い、粒の大きさが $20\mu\text{m}$ を超えるものが無い場合を○、 $20\mu\text{m}$ を超えるが $30\mu\text{m}$ 以下の場合を△、 $30\mu\text{m}$ を超えるものが存在する場合を×とした。

【 0 0 4 4 】

(4) 高温高湿耐性評価

配合してから 4 時間後のワニスを用いて得た成形物を硬化して、内層基板の両面に 3 層ずつ電気絶縁層を形成し、両面合計 6 層の多層回路基板を得た。得られた多層基板を 121°C 、 $100\%\text{RH}$ (不飽和モード) を維持する高温高湿槽に放置した。96 時間後、評価用多層回路基板を取り出して、多層回路基板の導体層が無い部分を光学顕微鏡により外観検査を行った。基板表面の電気絶縁層に粒子状の析出物が観察されないものは○、基板表面に $1\mu\text{m}$ 未満の粒子状の析出物が観察されるものは△、基板表面に $1\mu\text{m}$ 以上の粒子状の析出物が観察されるものは×と評価した。

【 0 0 4 5 】

(5) 難燃性の評価

内層基板の両面に電気絶縁層（配合してから4時間後のワニスを用いて製造されたもの）がそれぞれ3層積層された両面合計6層の多層回路基板の導体が無い部分を、幅13mm、長さ100mmの短冊状に切断して試験片を作製した。メタンガスを管の口径9.5mm、管の長さ100mmのブンゼンバーナーにて燃焼させて高さ19mmの炎に調製して、得られた試験片に10秒接炎した。10秒接炎後直ちに炎を外し、試験片が燃焼している時間を計測した。試験片が消炎後、直ちに再度試験片に10秒接炎した。二度目の10秒接炎後も直ちに炎を外し、試験片が燃焼している時間を計測した。一度目の試験片の燃焼時間と二度目の試験片の燃焼時間との合計が5秒以内のものを○、5秒を超え10秒以内のものを△、10秒を超えるものを×として評価した。

(6) 層間絶縁抵抗評価

内層基板の両面に3層ずつ電気絶縁層（二次粒子径氷菓と高温高湿耐性評価後のワニス）を形成し、両面合計6層の多層回路基板を得た。得られた多層基板について、それぞれ2層目と3層目の電気絶縁層間で、JPCA-BU01に定めるベタ導体－ライン間評価用パターンを形成した後、131℃、85%RHを維持する恒温恒湿槽に放置した。100時間後、評価用多層回路基板を取り出して常態（25℃、50%RH；以下同じ）に放置し、更に1時間後に、常態で直流電圧5.5Vを印加しながら、ベタ導体とラインとの間の電気絶縁抵抗値を測定した。電気抵抗が 10^9 オーム以上のものは◎、 10^8 オーム以上で 10^9 オーム未満のものは○、 10^8 オーム未満で短絡してないものは△、短絡しているものは×と評価した。

【0046】

表面処理微粉化ポリリン酸メラム塩スラリーA（以下、スラリーA）製造方法

一次粒子の長径が $10\mu\text{m}$ を超えるものが55%、長径平均 $17\mu\text{m}$ 、アスペクト比13のポリリン酸メラム塩300部、キシレン72部、シクロペンタノン649部、カルボキシル基を有する高分子分散剤（商品名「アジスパーPA111」、味の素ファインテクノ社製；酸価＝ 35mg KOH/g ；粘度＝4000ポアズ）9部を、0.4mmのジルコニアビーズを83容量%充填させた横型攪

拌槽式粉碎機（装置名：ダイノミル、株式会社シンマルエンタープライゼス製）で、滞留時間18分間の条件で循環させながら60分間粉碎処理を行った。60分間後、アジスパーPA-111 9部、キシレン2部、シクロペンタノン19部をスラリーに添加し、滞留時間18分間の条件で循環させながら60分間粉碎処理を行った。粉碎処理の後、スラリーにキシレン44部、シクロペンタノン396部を添加し、固形分濃度が20重量%のスラリーAを得た。得られたスラリーAを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が $10\mu\text{m}$ を超えるものが0.1%、一次粒子径の平均値 $1.1\mu\text{m}$ 、アスペクト比1.4であった。

【0047】

表面処理微粉化ポリリン酸メラム塩スラリーB（以下、スラリーB）製造方法

一次粒子の長径が $10\mu\text{m}$ を超えるものが55%、長径平均 $17\mu\text{m}$ 、アスペクト比13のポリリン酸メラム塩300部、キシレン76部、シクロペンタノン645部、水酸基を有するオルガノポリシロキサン（商品名「TSR175」、GE東芝シリコン株式会社製）9部を、0.4mmのジルコニアビーズを83容量%充填させた横型攪拌槽式粉碎機で、滞留時間18分間の条件で循環させながら60分間粉碎処理を行った。60分間後、TSR175 9部、キシレン6部、シクロペンタノン15部をスラリーに添加し、滞留時間18分間の条件で循環させながら60分間粉碎処理を行った。粉碎処理の後、スラリーにキシレン44部、シクロペンタノン396部を添加し、固形分濃度が20重量%のスラリーBを得た。得られたスラリーBを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が $10\mu\text{m}$ を超えるものが0.1%、一次粒子径の平均値 $1.1\mu\text{m}$ 、アスペクト比1.4であった。

【0048】

微粉化ポリリン酸メラム塩スラリーC（以下、スラリーC）製造方法

一次粒子の長径が $10\mu\text{m}$ を超えるものが55%、長径平均 $17\mu\text{m}$ 、アスペクト比13のポリリン酸メラミン塩300部、キシレン70部、シクロペンタノン630部を、0.4mmのジルコニアビーズを83容量%充填させた横型攪拌槽式粉碎機で、滞留時間18分間の条件で循環させながら120分間粉碎処理を

行った。粉碎処理の後、スラリーにキシレン50部、シクロペンタノン450部を添加し、固形分濃度が20重量%スラリーCを得た。得られたスラリーCを乾燥させ走査型顕微鏡にて観察したところ一次粒子の長径が $10\mu\text{m}$ を超えるものが0.5%、一次粒子径の平均値 $1.3\mu\text{m}$ 、アスペクト比1.6であった。

【0049】

実施例1

8-エチルーテトラシクロ[4.4.0.1²,5.1⁷,1⁰]-ドデカ-3-エンの開環重合体を水素添加した後、無水マレイン酸をグラフト反応させて得た、 $M_n=33,200$ 、 $M_w=68,300$ 、 $T_g=170^\circ\text{C}$ 、マレイン酸残基含有率=25モル%の脂環式オレフィン重合体100部、ビスフェノールAビス(プロピレングリコールグリシジルエーテル)エーテル37.5部、1,3-ジアリル-5-[2-ヒドロキシ-3-フェニルオキシプロピル]イソシアヌレート12.5部、ジクミルペルオキシド6部、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール0.1部、2-[2-ヒドロキシ-3,5-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール5部、及び、先に得たスラリーA 150部をキシレン168部及びシクロペンタノン28部からなる混合有機溶剤に溶解させてワニスを得た。配合してから4時間後のワニスを用いて、二次粒子径及び高温高湿耐性の評価を行った。結果を表1に示す。

これらの評価に用いた残りのワニスを、それぞれダイコーターを用いて、300mm角の厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエチレンナフタレートフィルムに塗工し、その後、窒素オーブン中、 120°C で10分間乾燥し、樹脂成形物の厚みが $40\mu\text{m}$ である支持体付きドライフィルムを得た。

【0050】

これとは別に、2-ジブチルアミノ-4,6-s-トリアジンの0.1重量%イソプロピルアルコール溶液を調製し、この溶液に配線幅及び配線間距離が $50\mu\text{m}$ 、導体厚みが $18\mu\text{m}$ で表面がマイクロエッチング処理された内層回路を形成された厚さ0.8mmの両面銅張り基板(ガラスファイラー及びハロゲン不含エポキシ樹脂を含有するワニスをガラスクロスに含浸させて得られたコア材の両面に銅が貼られたもの)を 25°C で1分間浸漬した後、 90°C で15分間、窒素置

換されたオープン中で乾燥させてプライマー層を形成させて、内層基板を得た。

【 0 0 5 1 】

前述の内層基板上に、先に得たキャリアフィルム付きドライフィルムを、樹脂面が内側となるようにして両面銅張り基板両面に重ね合わせた。これを、一次プレスとして耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空積層装置を用いて、200 Paに減圧して、温度110℃、圧力1.0 MPaで60秒間加熱圧着した。次いで、二次プレスとして耐熱ゴム製プレス板による工程のプレス時間と、金属製プレス板で覆われた耐熱ゴム製プレス板を上下に備えた真空積層装置を用いて、200 Paに減圧して、温度140℃、圧力1.0 MPaで60秒間加熱圧着した。そして、ポリエチレンナフタレートフィルムのみを剥がし、窒素オープン中に140℃で30分間、170℃で60分間放置し、内層基板上に電気絶縁層を形成した。

【 0 0 5 2 】

得られた積層板の、絶縁層部分に、UV-YAGレーザー第3高調波を用いて直径30 μ mの層間接続のビアホールを形成した。

次いで、このビアホールを形成した基板表面を、次の条件でプラズマ処理した。プラズマ処理は、アルゴンガスと窒素ガスとの体積比が50 : 50の混合ガスを用いて、周波数13.56 MHz、出力100 W、ガス圧0.8 Paの処理条件でプラズマ処理を行った。処理時の温度は25℃、処理時間は5分間であった。

次にプラズマ処理された回路基板の表面に、周波数13.56 MHz、出力400 W、ガス圧0.8 Paの条件でアルゴン雰囲気下にてRFスパッタ法により、4.6 Å/秒のレートで厚さ0.03 μ mのクロム膜を形成させ、次いでスパッタ処理し、厚さ0.1 μ mのニッケル膜を形成させ、次いで9.1 Å/秒のレートで厚さ0.3 μ mの銅薄膜を形成させて、金属薄膜を有する積層板を得た。

この積層板表面に市販の感光性ドライフィルムを熱圧着して貼り付け、更に、このドライフィルム上に所定のパターンのマスクを密着させ露光した後、現像してレジストパターンを得た。次にレジストパターンのない部分に電解銅メッキを施し厚さ18 μ mの電解銅メッキ膜を形成させた。次いで、レジストパターンを剥離液で除去し、塩化第二銅と塩酸混合溶液によりエッチング処理を行うことに

より、前記金属薄膜及び電解銅メッキ膜からなる配線パターンを形成した。そして最後に、170℃で30分間アニール処理をして、両面合計2層の配線パターン付き回路基板を得た。

【0053】

こうして得られた配線パターン付き多層回路基板を内層回路基板として使用し、前述同様にして絶縁層、導電体層を形成する操作を繰り返して、両面合計6層の多層回路基板を得た。この基板を用いて難燃性及び層間絶縁抵抗の評価を行った。結果を表1に示す。

【0054】

実施例2

実施例1のスラリーAにかえて、スラリーB 150部を用いる以外は実施例1と同様にして二次粒子径及び高温高湿耐性を評価した。また、実施例1と同様に両面合計6層の多層回路基板を得、これを用いて難燃性及び層間絶縁抵抗の評価を行った。結果を表1に示す。

【0055】

比較例1

実施例1のスラリーAにかえて、スラリーC 150部を用いる以外は実施例1と同様にして二次粒子径及び高温高湿耐性を評価した。また、実施例1と同様に両面合計6層の多層回路基板を得、これを用いて難燃性及び層間絶縁抵抗の評価を行った。結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

(表 1)

	二次粒子径	高温高湿耐性	難燃性	層間絶縁抵抗
実施例1	○	○	○	◎
実施例2	○	○	○	◎
比較例1	×	△	○	×

【0057】

これらのことから、難燃性付与剤と溶剤に溶解可能なリン化合物とを接触させ

て得られた難燃剤を添加した本発明のワニスは、長期保存後でも難燃剤が凝集してできる、二次粒子径が $30\ \mu\text{m}$ を超える大きな粒子の形成を抑制する効果に優れ、高温高湿条件下でも、電気絶縁層表面に粒子状の析出物が形成されないことが判った。このため、本発明のワニスを用いると層間絶縁抵抗と難燃性に優れた電気絶縁膜を得ることができる。

【 0 0 5 8 】

【発明の効果】

本発明のワニスは、高温高湿条件下でも難燃剤が凝集して大きな粒子を析出することなく、かつ長期間の分散安定性に優れる。このワニスを用いて得られる電気絶縁膜は、層間絶縁性を損なわず、高温高湿耐性に優れた電気絶縁膜を与えることができる。この電気絶縁膜を有する多層回路基板は、コンピューターや携帯電話等の電子機器において、CPUやメモリなどの半導体素子、その他の実装部品を実装するためのプリント配線板として使用できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な難燃性と高温高湿耐性を示し、電気絶縁性に優れ、誘電率変化の少ない電気絶縁層を形成できるワニス、これを用いて得られる電気絶縁膜、これを有する積層体を提供する。

【解決手段】 絶縁性重合体、硬化剤、難燃剤及び有機溶剤を含有する硬化性のワニスであって、難燃剤が、有機溶剤中で、難燃性付与剤と有機ケイ素化合物又はカルボキシル基を有する分散剤とを接触させて得られた、二次粒子径が $30\mu\text{m}$ 以下の粒子であるワニスを得る。このワニスを用いて電気絶縁膜を形成し、多層回路基板を得る。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-190548
受付番号	50200954236
書類名	特許願
担当官	第四担当上席 0093
作成日	平成14年 7月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 6月28日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000229117]

1. 変更年月日	1990年 8月22日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都千代田区丸の内2丁目6番1号
氏 名	日本ゼオン株式会社